

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number: **11093073 A**

(43) Date of publication of application: **06.04.99**

(51) Int. Cl

**D06M 15/263**

**A61F 5/44**

**A61L 15/60**

**B01J 20/26**

**C08F 2/44**

**D04H 1/40**

**// A01G 1/00**

**A61F 13/46**

**C08J 5/04**

(21) Application number: **09252266**

(22) Date of filing: **17.09.97**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **MATSUYAMA KAZUO  
SHIGENO CHITOSHI  
SHIDA JUN  
KATADA NAOKI**

**(54) PRODUCTION OF COMPOSITE OF POLYMER  
AND FIBER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymer-fiber composite that has excellent flexibility with efoliation of polymer reduced by dripping a liquid containing a polymerizable monomer and/or its polymerizable oligomer on the surfaces of not-constructed fibers and by completing the polymerization of the monomer and/or the oligomer.

**SOLUTION:** A liquid containing a polymerizable monomer such as acrylic acid and/or its oligomer in an amount of 10-2,000 pts.wt. per 100 pts.wt. of not-constructed fibers as random lumps of polyester fibers is dripped on the surfaces of the fibers and the fibers are piled up. Then, the polymerization is progressed to form almost spherical balls of water-absorbing polymer on the fibers discontinuously and the not-constructed fibers are bonded through the water-absorbing polymer thereby forming the objective polymer-fiber composite.

**COPYRIGHT: (C)1999,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-93073

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | F I             |
|---------------------------|------|-----------------|
| D 0 6 M 15/263            |      | D 0 6 M 15/263  |
| A 6 1 F 5/44              |      | A 6 1 F 5/44 H  |
| A 6 1 L 15/60             |      | B 0 1 J 20/26 D |
| B 0 1 J 20/26             |      | C 0 8 F 2/44 C  |
| C 0 8 F 2/44              |      | D 0 4 H 1/40 B  |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-252266

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月17日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 松山 一雄

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 重野 千年

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 志田 純

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 弁理士 羽島 修 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーと繊維との複合体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 ポリマーが繊維に安定にかつ均一に固定化され、その上、ポリマーを繊維に対し高含量で固定しても繊維の柔軟性が損なわれず均一な構造を有し得る、ポリマーと繊維との複合体の製造法を提供すること。

【解決手段】 重合性モノマー及び／又は該モノマーの重合進行物を含有する液状物を非成形繊維に付着させ、次いで該モノマー及び／又は該重合進行物を重合させることを特徴とするポリマーと繊維との複合体の製造法。



200 μm

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性モノマー及び／又は該モノマーの重合進行物を含有する液状物を非成形繊維に付着させ、次いで該モノマー及び／又は該重合進行物を重合させることを特徴とするポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項2】 前記液状物を液滴の状態で前記非成形繊維に付着させることを特徴とする請求項1に記載のポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項3】 前記液状物と前記非成形繊維とを同時に供給しつつ、該液状物を該非成形繊維に付着させることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項4】 前記液状物と前記非成形繊維を気相中で接触させることにより、該液状物を該非成形繊維に付着させることを特徴とする請求項1～3の何れか一項に記載のポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項5】 前記液状物を前記非成形繊維に付着させつつ、該液状物が付着した該非成形繊維を堆積させることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載のポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項6】 前記非成形繊維100重量部に対して前記液状物を10～2000重量部付着させることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載のポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項7】 前記ポリマーが吸水性ポリマーである請求項1～6の何れか一項に記載のポリマーと繊維との複合体の製造法。

【請求項8】 非成形繊維の表面に略球状のポリマーが不連続に固定化されており且つ該非成形繊維が堆積されてなるポリマーと繊維との複合体。

【請求項9】 前記非成形繊維同士が前記ポリマーを介して結合していることを特徴とする請求項8に記載のポリマーと繊維との複合体。

【請求項10】 前記ポリマーが吸水性ポリマーである請求項8又は9に記載のポリマーと繊維との複合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマーが繊維に均一に固定化された、ポリマーと繊維との複合体の製造法に関し、特に、ポリマーとして吸水性ポリマーを用いた場合に、各種衛生材料等に用いられる吸水材および農業や土木等の分野で用いられる保水剤等への適用が有効な、薄型で且つ柔軟性に富んだ、ポリマーと繊維との複合体の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】粉末状のポリマーを繊維に固定する技術としては、とりわけ生理用ナプキンや使い捨ておむつ等を初めとする各種の衛生材料および各種の農業用材料等の分野における吸水性ポリマー粒子の繊維への固定に関して様々な試みがな

されており、それらの技術に関して種々の問題が指摘されている。例えば、吸水性ポリマー粒子を粉末として用いる場合、取り扱いの煩雑さや均一に分散させる上でのプロセス上の問題等が指摘されている。さらに、吸収体を薄型にする目的で、吸収体中の繊維の量を吸水性ポリマーの量に対して相対的に減らしていくと、吸水性ポリマーの一部局在化や脱落がますます生じやすくなり、吸水性能の低下、着用感の悪化、脱落した吸水性ポリマーの人体への影響等の問題が生じる。これらの問題を解決するために、重合を利用した、吸水性ポリマーと繊維との複合法が考えられてきた。

【0003】例えば、特公平7-74277号公報には、アクリル酸塩系モノマーと水溶性ラジカル重合開始剤とを予め均一に混合した混合液を調製し、しかる後に該混合液を、ウェブ、織布、不織布等の、成形した繊維質基材に噴霧し、重合させることからなる吸水性複合体の製造法が記載されている。この製造法によれば、上記繊維質基材上で重合した吸水性ポリマーは、該繊維質基材へ安定に固定化されるものの、該繊維質基材上で上記混合液の液滴が重合前に合一したり、或いは繊維中に染み込んでしまったりして、得られる吸水性複合体は不均一で且つ柔軟性が損なわれやすくなり、吸水材料としての性能が低下する。

【0004】特公平5-58030号公報には、少なくとも一部が疎水性繊維で構成されている繊維状基材と、基材に付着した吸水性ポリマーとからなり、吸水性ポリマーの少なくとも一部が基材を略球状に包み込み、かつ不連続に付着していることを特徴とする吸水性物品が記載されている。また、特開平9-67403号公報には、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液を、レドックス系重合開始剤を用いて重合を開始させることにより得られる重合進行中の反応混合物の液滴を、ウェブ、織布、不織布等の成形した繊維質基材に担持させ、該基材上で重合を完了させることからなる吸水性複合体の製造法が記載されている。これらの公報に記載の技術によると、基材上で重合した吸水性ポリマーは擬似球形のまま且つ不連続に基材へ固定化されるため、粒子の合一や繊維への含浸は低減されるものと解されるが、繊維質基材として「成形した」ものを用いているために、繊維に対するポリマーの量を増加させようとするに、該繊維質基材の表面に高密度でポリマーを担持させるを得ない。その結果、表面近傍のポリマー粒子が膜状に合一しやすく、得られる複合体は不均一で柔軟性の損なわれたものになることが懸念され、吸水材料には不適である。

【0005】特開平9-137072号公報には、支持体に固着されたカチオン性吸水性ポリマーとアニオン性吸水性ポリマー粒子とからなる吸水性複合体が記載されている。該吸水性複合体の製造においては、2種類のポリマーを用いるため工程が煩雑になり、またカチオン性

吸水性ポリマーが固着されている支持体の内部にまで均一にアニオン性吸水性ポリマー粒子を添加することが困難であるため、該吸水性複合体の性能は不充分である。

【0006】本発明は、上記公報に記載されている従来の技術の有する問題を解決するためになされたものであり、ポリマーが繊維に安定にかつ均一に固定化され、その上、ポリマーを繊維に対し高含量で固定しても繊維の柔軟性が損なわれず均一な構造を有し得る、ポリマーと繊維との複合体の製造法を提供することを目的とする。また、本発明は、特に、薄型で柔軟性のある、吸水性能に優れた吸水性複合体として好適に使用されるポリマーと繊維との複合体の製造法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリマーを固定化する対象として、従来の技術に用いられているような成形された繊維ではなく、非成形繊維を用い、且つ該非成形繊維に重合性モノマー及び／又はその重合進行物を含有する液状物を付着させて重合することにより、上記目的が達成されることを知見した。

【0008】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、重合性モノマー及び／又は該モノマーの重合進行物を含有する液状物を非成形繊維に付着させ、次いで該モノマー及び／又は該重合進行物を重合させることを特徴とするポリマーと繊維との複合体の製造法を提供することにより上記目的を達成したものである。

【0009】また、本発明は、非成形繊維の表面に略球状のポリマーが不連続に固定化されており且つ該非成形繊維が堆積されてなるポリマーと繊維との複合体を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリマーと繊維との複合体の製造法を詳細に説明する。

【0011】＜重合性モノマー＞本発明の製造法においては、重合性モノマーとして、付加重合性モノマー及び重付加性モノマーが用いられる。付加重合性モノマーとしては、好ましくはオレフィン系不飽和カルボン酸及びその塩、オレフィン系不飽和カルボン酸エステル、オレフィン系不飽和スルホン酸及びその塩、オレフィン系不飽和リン酸及びその塩、オレフィン系不飽和アミン、オレフィン系不飽和アンモニウム塩、オレフィン系不飽和アミド、オレフィン系芳香族化合物等の重合性不飽和基を有するモノマーが挙げられる。

【0012】前記オレフィン系不飽和カルボン酸又はその塩としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、もしくはフマル酸又はこれらのアルカリ塩等が挙げられる。前記オレフィン系不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレン

グリコール（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、並びに炭素数1〜22のアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。前記オレフィン系不飽和スルホン酸又はその塩としては、例えば、

（メタ）アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸若しくはこれらのアルカリ塩が挙げられる。前記オレフィン系不飽和リン酸又はその塩としては、例えば、（メタ）アクリロイル（ポリ）オキシエチレンリン酸エステル又はこれらのアルカリ塩等が挙げられる。前記オレフィン系不飽和アミンとしては、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。前記オレフィン系不飽和アンモニウム塩としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチレントリメチルアンモニウムハロゲン塩等が挙げられる。前記オレフィン系不飽和アミドとしては、（メタ）アクリルアミド、メチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、プロピル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体やビニルメチルアセトアミド等が挙げられる。前記オレフィン系芳香族化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、スチレンスルホン酸塩、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの物質は単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。また、前記アルカリ塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。これらの付加重合性モノマーのうち、本発明においては、特に、吸水性ポリマーを与え得るモノマーや吸油性ポリマーを与え得るモノマーを好ましく用いることができ、特に吸水性ポリマーを与え得るモノマーの一種であるオレフィン系不飽和カルボン酸又はその塩や、吸油性ポリマーを与え得るモノマーの一種であるオレフィン系不飽和カルボン酸エステルを好ましく用いることができる。

【0013】一方、重付加性モノマーとしては、好ましくはジイソシアナート化合物とジアルコール化合物との組み合わせ、ジイソシアナートとアミンやジアミンとの組み合わせ等が挙げられる。

【0014】前記ジイソシアナート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート等が挙げられる。前記ジアルコール化合物としては、例えば、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ポリプロピレンオキシドグリコール等が挙げられる。前記アミンやジアミンとしては、例えば、アニリン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0015】これらの重付加性モノマーのうち、本発明においては、特にジイソシアナートとジアルコールとの組み合わせを好ましく用いることができる。

【0016】＜重合進行物＞本明細書において「重合進行物」とは、前記重合性モノマーの重合反応が一部進行した状態で重合性モノマーを含有するものをいい、重合

開始直後の時点も含む。重合進行物における重合性モノマーの重合の程度は、重合率にして好ましくは80%以下、更に好ましくは60%以下、一層好ましくは40%以下である。重合進行物における重合率が80%を超えると、重合性モノマー及び／又は該重合進行物を含有する液状物が繊維に付着しにくくなり、重合後ポリマーが脱落しやすい場合がある。尚、本明細書において、重合率は、 $[\text{重合に消費されたモノマー量} / \text{重合開始時のモノマー量}]$ で定義される。

【0017】前記重合進行物としては、重合性モノマーを予め所定の重合率まで重合したものをを用いてもよく、或いは後述する実施例のように、前記液状物を前記非成形繊維に付着させる際に、該液状物に含まれている重合性モノマーを重合が進行中の状態で用いてもよい。また、重合性モノマーと重合進行物を混合して用いてもよい。

【0018】重合性モノマーを重合進行物とするための重合方法の詳細については、後述する、非成形繊維に付着した前記液状物の重合方法と同様である。従って、ここでは、重合性モノマーを重合進行物とするための重合方法については特に説明しないが、後述する、非成形繊維に付着した前記液状物の重合方法に関する説明が適宜適用される。

【0019】＜液状物＞本明細書において「液状物」とは、20℃において液体状であるものをいう。該液状物は、20℃における粘度が10,000mPa・s以下であることが好ましい。これより高粘度であると、該液状物の非成形繊維への付着が困難となり、得られる複合体が不均一なものとなる場合がある。該液状物の20℃における更に好ましい粘度は、0.2～2000mPa・sであり、一層好ましくは0.3～1000mPa・sである。斯かる粘度は、B型粘度計〔（株）トキメック製〕によって測定される。

【0020】前記液状物は、前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物を含んでなるものである。該液状物は、該重合性モノマー及び／又は該重合進行物が溶媒に溶解されてなる溶液の状態为好適に用いられる。該溶媒としては特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等やこれらの混合物を使用することができる。好ましく用いられる溶媒は、コスト等の点から水である。

【0021】前記溶媒を用いる場合、前記重合性モノマー及び前記重合進行物のトータルの濃度に特に制限はないが、好ましくは10重量%以上、更に好ましくは20重量%以上である。濃度が10重量%未満では重合速度が遅く、収率や経済性に劣る場合がある。濃度の上限値は、前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物の溶媒への飽和溶解度における濃度が好ましい。濃度が飽和溶解度を超えると前記液状物中に固形分が析出してしま

い、前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物を含有する液状物を非成形繊維に液滴の状態であらに付着させることが困難になる場合がある。

【0022】前記液状物に前記重合性モノマー及び前記重合進行物の両者が含まれている場合、両者の配合比率は、目的に応じて適宜設定される。この場合、前記重合進行物の構成単位である重合性モノマーは、前記液状物に含まれている前記重合性モノマーと同じであってもよく、或いは異なってもよい。

【0023】前記液状物には、重合反応の反応開始剤や触媒等を添加することができる。これらの詳細については後述する。また、該液状物には、重合反応や得られるポリマーの特性を損なわない範囲において、種々の添加剤を添加することもできる。そのような添加剤としては、例えば、界面活性剤、増粘剤、発泡剤、色素等が挙げられる。

【0024】＜非成形繊維＞本発明の製造法においては、従来の技術とは異なり、非成形繊維を用いることが特徴の一つである。本明細書において「非成形繊維」とは、未だ所定の形状に成形されていない状態の繊維を意味し、上述した従来の技術の項において述べた各公報に記載されているようなパッド、ウェブ、織布、不織布等の既に成形されて特定の形状を有する成形された繊維とは明確に区別される。具体的には、繊維がランダムに集合した繊維塊、カード機等の解繊機等によりほぐされた繊維塊、一本一本の繊維等が含まれる。また、ウェブ形成作業が行われる前の状態の繊維材料も本明細書にいう非成形繊維に含まれる。該非成形繊維は、繊維同士が束になっておらず繊維の一本一本が互いに離れた状態にあることが好ましいが、すべての繊維が互いに離れている必要はなく、例えば、解繊機等により解繊された状態であれば本発明の効果は十分に奏される。前記非成形繊維が繊維塊である場合、その嵩密度は前記液状物の均一な付着を行なう点から、100～100,000g/m<sup>3</sup>、特に500～50,000g/m<sup>3</sup>であることが好ましい。

【0025】前記非成形繊維を構成する繊維の材質に特に制限は無く、本発明の製造法により得られる複合体の目的・用途等に応じて適宜選択して用いることができる。本発明において用いることができる繊維の例としては、パルプ、レーヨン、木綿、その他のセルロース系繊維のような天然繊維や準天然繊維、及びポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリスチレン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維等に代表される一般的な合成繊維が挙げられる。これらの繊維は、一種または二種以上を併用することができる。また、前記合成繊維には、必要に応じて界面活性剤等を施用して親水性や親油性を付与したり、該合成繊維として熱溶解性の繊維や、芯鞘型あるいはサイド・バイ・サイド型等の複

合繊維を用いることもできる。

【0026】前記繊維は、本発明の製造法により得られる複合体の目的・用途等に応じて、短繊維ステープルファイバーの形態で用いてもよく、或いは長繊維連続フィラメントの形態で用いてもよい。前記繊維の繊維径は、やはり本発明の製造法により得られる複合体の目的・用途等に応じて適宜選択することができるが、特に前記液状物を均一に付着させる点から、0.1～50デニールであることが好ましい。

【0027】＜液状物の繊維への付着方法＞本発明においては、前記非成形繊維を、ウェブ、織布、不織布等の特定の形状に成形する（即ち、成形された繊維にする）以前に、該非成形繊維に前記液状物を付着させることが最も重要である。これにより、前記非成形繊維のあらゆる方向に対して均一にポリマーを固定化することができる。また、ポリマーが繊維間の空隙を埋めてしまうことも起きにくいので、繊維本来の柔軟性を損なうことなくポリマーを繊維に固定化することができる。

【0028】前記液状物を前記非成形繊維に付着させる際には、該液状物を液滴の状態が付着させることが好ましい。こうすることで、重合が安定に行われ、また重合後のポリマーはより均一に固定化され、さらに繊維からの脱落も起きにくくなる。前記液状物を液滴化する方法としては、公知の微粒化技術を用いることができる。そのような微粒化技術としては、例えば、滴下法、スプレーノズルを用いた液滴化、回転盤形アトマイザーを用いた液滴化、超音波法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。液滴の粒径は、10～1000μm、特に50～800μmであることが好ましい。粒径が10μmに満たないと液滴の前記非成形繊維への付着が困難となる場合があり、1000μmを超えると液滴の付着が不均一になる場合がある。

【0029】前記液状物を前記非成形繊維に均一に付着させるためには、後述する実施例のように、該液状物と該非成形繊維とを同時に供給しつつ、該液状物を該非成形繊維に付着させることが有効である。該液状物および該非成形繊維を交互に供給しても本発明の効果は奏されるが、得られる複合体におけるポリマーの分布に偏りが生じやすいことがある。

【0030】また、後述する実施例のように、前記液状物および前記非成形繊維それぞれの一部または全部を気相中で接触させることにより、該液状物を該非成形繊維に付着させることも有効である。これにより、該非成形繊維に付着した該液滴中の前記重合性モノマーあるいは前記重合進行物の重合を気相中で直ちに行うことが可能となるので、重合中に該液状物同士が合一しにくくなり、ポリマーを一層均一に固定化させることができる。

【0031】更に、前記液状物を前記非成形繊維に付着させつつ、該液状物が付着した該非成形繊維を堆積させることも有効である。これにより、前記液状物の付着、

該液状物に含まれる前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物の重合、並びに前記非成形繊維の成形を同時に行うことができるので、プロセスを簡略化でき経済的である。さらに、この方法で、繊維同士がポリマーを介して結合した複合体を得ることもできるので、繊維同士の接着工程が不要となり、プロセスを簡略化でき経済的である。

【0032】本発明の製造法により得られる複合体の柔軟性や均一性を高めるためには、ポリマーが繊維に略球状にかつ不連続に固定化されていることが好適である。そのためには、用いる繊維の種類によって、前記液状物が付着したときの、該液状物に含まれている前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物の重合率を適宜設定すればよい。例えば、毛管力の強い繊維を用いる場合は、重合前に前記液状物が前記非成形繊維に染み込むことを防ぐために、ある程度重合が進行した状態の前記液状物を前記非成形繊維に付着させることが好ましい。一方、例えば、前記非成形繊維と前記液状物との親和性が低い場合には、重合性モノマー又は重合のあまり進行していない低粘度の状態の前記液状物を前記非成形繊維に付着させて、該液状物が該非成形繊維を略球状にすっぽり包み込むようすることが好ましい。

【0033】前記液状物を前記非成形繊維に付着させる何れの方法を用いる場合にも、該非成形繊維への該液状物の付着量は、該非成形繊維100重量部に対して10～2000重量部が好ましく、更に好ましくは50～1500重量部である。また、得られる複合体中におけるポリマーの量は、該非成形繊維100重量部に対して10～1000重量部が好ましく、更に好ましくは50～800重量部である。ポリマーの量が10重量部に満たないと複合化のメリットが得られにくく、1000重量部を超えるとポリマーの固定化が不均一になりやすいことがあり、またポリマーの繊維からの脱落も生じやすいことがある。

【0034】＜重合方法＞前記非成形繊維に付着した前記液状物中の、前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物を重合する方法には、例えば、重合開始剤を用いる方法、放射線・電子線・紫外線を照射する方法があり、本発明においては、重合開始剤を用いる方法が好ましい。

【0035】付加重合性モノマーを用いる場合の重合開始剤、即ち、付加重合開始剤としては、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等のラジカル発生剤や、これらと亜硫酸水素ナトリウム、Ｌ－アスコルビン酸、第一鉄塩等の還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤が用いられる。

【0036】一方、重付加性モノマーを用いる場合の触媒、即ち、重付加反応の触媒としては、3級アミンや錫

化合物等が好適に用いられる。

【0037】前記重合開始剤や前記触媒の添加量には、反応性や経済性を考慮すれば、前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物に対して0.01～5モル%程度であることが好ましい。

【0038】重合時の温度は、用いる触媒や重合開始剤の種類により異なるが、反応性や経済性を考慮すれば、20～100℃程度が好ましい。また、重合後の未反応物を減少させたり、或いは架橋反応を十分に進行させたりする目的で、重合後に熱処理を行ったり、必要に応じて熱風乾燥処理を行うこともできる。その際の温度は80～250℃程度であることが好ましい。

【0039】重合は、反応に不活性な気体の雰囲気下で行うことが反応制御のしやすさの点で好ましい。そのような気体としては、例えば、空気、窒素、アルゴン等が挙げられ、好ましくは経済性の点から空気が用いられる。

【0040】重合に際しては、公知の架橋剤を重合系に添加してもよい。該架橋剤としては、例えば、N, N'-ジアリル(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート及びトリアリルフォスフェート等のポリアリル化合物；ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート及びグリセリントリメタクリレート等のポリビニル化合物；エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及びポリグリセリンポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン及び $\alpha$ -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド及びグリオキザール等のポリアルデヒド；グリセリン等のポリオール；エチレンジアミン等のポリアミン；2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシビニル化合物；並びにカルシウム、マグネシウム、亜鉛又はアルミニウム等の多価イオンを生じる無機塩又は有機金属塩を挙げることができる。これらの架橋剤の添加量は、前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物に対して0.005～10モル%程度であることが好ましい。

【0041】重合により前記非成形繊維に固定化される代表的なポリマーとしては、本発明の製造法により得られる複合物の用途等にもよるが、例えば、吸水性ポリマーとして好適なオレフィン系不飽和カルボン酸又はその塩のホモポリマー又はコポリマー、吸油性ポリマーとして好適なオレフィン系不飽和カルボン酸エステルのホモポリマー又はコポリマー等が挙げられる。

【0042】本発明の製造法により得られるポリマーと繊維との複合体は、非成形繊維の表面にポリマーが強固に固定化されたものとなる。特に上述の通り前記重合性モノマー及び／又は前記重合進行物の重合率を適切に制

御することによって、該非成形繊維の表面に略球状のポリマーが不連続に固定化された複合体が得られる。この場合、個々のポリマー粒子の平均粒径は10～1000 $\mu$ m、特に50～800 $\mu$ mであることが好ましい。この平均粒径は顕微鏡観察により求められる体積平均径である。また、該液状物を該非成形繊維に付着させつつ、該液状物が付着した該非成形繊維を堆積させることにより、略球状のポリマーが不連続に固定化された該非成形繊維が堆積されてなる複合体が得られる。更に、前記液状物中の前記重合性モノマー及び／又はその重合進行物の重合の程度を適切に制御することによって、前記非成形繊維が堆積されてなる複合体において、非成形繊維同士がポリマーを介して結合している、不織布状の複合体が得られる。

【0043】このようにして得られた複合体は、そのまま所望の用途に用いてもよく、或いはその後の工程において織布や不織布、ウェブに加工したり、または別のシート、紙、不織布、板等の基材と接合して用いることもできる。

【0044】本発明の製造法により得られるポリマーと繊維との複合体は種々の用途に用いることができる。例えば、該ポリマーとして吸水性ポリマーが固定化される場合には、各種衛生材料等に用いられる吸水材および農業や土木等の分野で用いられる吸水性複合体(保水剤)等として用いられ、また、該ポリマーとして吸油性ポリマーが固定化される場合には、油吸収材や皮脂吸収材等として用いられる。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明すると共にその有効性を例証する。しかしながら、斯かる実施例は、本発明の範囲を制限するものではない。尚、以下の例中、特に断わらない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0046】【実施例1】80%アクリル酸水溶液125重量部および30%水酸化ナトリウム水溶液133重量部を混合して、中和度72%、濃度47%の中和モノマー水溶液を得た。得られた中和モノマー水溶液に、架橋剤N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.04重量部と、開始剤2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.3重量部とを、水13重量部に溶解したものを加え、窒素にて脱気し、これをモノマー水溶液とした。このモノマー水溶液の20℃における粘度は10mPa $\cdot$ sであった。

【0047】図1に示す装置を用いて、前記モノマー水溶液を非成形繊維としての熱融着性のポリエステル繊維に付着させた。図1に示す複合体製造装置は、中空の本体1の上部に空気の送風口2及び下部に排気口8を有し、その内部に空気の流通が可能になされている。また、本体1の側部には、繊維供給口3を介して解繊機4が備えられている。解繊機4には、供給源(図示せず)

から前記ポリエステル繊維が所定の供給量で供給されるようになされている。更に、本体1の上部には、一液型スプレーノズル5が備えられており、該スプレーノズル5にはモノマー供給管6を通じて供給源(図示せず)から前記モノマー水溶液が所定の供給量で供給されるようになされている。そして、前記ポリエステル繊維が繊維供給口3から本体1内に落下中に、前記スプレーノズル5から前記モノマー水溶液が噴霧されて、該ポリエステル繊維に付着するようになされている。該モノマー水溶液は該ポリエステル繊維に付着しつつ、本体1の底部に備えられたワイヤーメッシュ7上に堆積される。

【0048】図1に示す装置を用い前記モノマー水溶液を一液型スプレーノズル5にて100~200 $\mu$ mに微粒化し20g/minで本体1内に供給すると共に、解繊機4により解繊された熱融着性のポリエステル繊維(2デニール $\times$ 3mm)を3g/minで本体1内に供給した。これと共に、25℃の空気を送風口2から送風し排気口8から吸引して、前記ポリエステル繊維の堆積を促進させた。

【0049】前記モノマー水溶液および前記ポリエステル繊維をそれぞれ本体1内に供給することによって、ワイヤーメッシュ7上に、該モノマー水溶液が付着したポリエステル繊維からなる堆積物が得られた。この堆積物における該モノマー水溶液の付着量は、該ポリエステル繊維100重量部に対して650重量部であった。次に、この堆積物を80℃のオーブンに入れて付着しているモノマー水溶液の重合を30分間行い、その後140℃で熱風処理し、吸水性ポリマー粒子がポリエステル繊維に固定化された吸水性複合体を得た。

【0050】得られた吸水性複合体においては、吸水性ポリマー粒子がポリエステル繊維全体にわたって均一に固定化され、かつポリマー粒子の合はほとんど観察されなかった。また、該吸水性複合体は、柔軟性に富んだ不織布状のものであった。該吸水性複合体における吸水性ポリマーとポリエステル繊維との重量比(前者/後者)は3/1であり、吸水性ポリマー粒子の平均粒径は138 $\mu$ mであった。

【0051】【実施例2】実施例1における中和モノマー水溶液を2つに分け、架橋剤N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.07重量部をそれぞれに溶解し、片方の水溶液に酸化剤として6.8%過酸化水素水7重量部を添加する(20℃における粘度10mPa $\cdot$ s)と共に、もう片方の水溶液に還元剤として7.0%L-アスコルビン酸水溶液7重量部を加えた(20℃における粘度10mPa $\cdot$ s)二液をモノマー水溶液とした。

【0052】このモノマー水溶液の噴霧装置として二液混合型スプレーノズルを用い、繊維として実施例1で用いたポリエステル繊維70%及びレーヨン(1.5デニール $\times$ 5mm)30%を混合した繊維混合物を用いて、実施例1と同様にモノマー水溶液の付着を行った。微粒

化されたモノマー水溶液は気相中で直ちに重合を開始し、解繊された繊維混合物に重合進行中の状態で付着した。該モノマー水溶液の該繊維混合物への付着量は、該繊維混合物100重量部に対して640重量部であった。該繊維混合物に付着した、重合進行中のモノマー水溶液は、更に重合が進むと共にワイヤーメッシュ7上に堆積された。ワイヤーメッシュ7上に10分静置後、140℃で熱風処理し、吸水性ポリマー粒子がポリエステル/レーヨン繊維に固定化された吸水性複合体を得た。

【0053】得られた吸水性複合体においては、吸水性ポリマー粒子が繊維混合物全体にわたって均一に固定化され、かつポリマー粒子の合はほとんど観察されなかった。また、該吸水性複合体は、柔軟性に富んだ不織布状のものであった。該吸水性複合体における吸水性ポリマーと繊維混合物との重量比(前者/後者)は3/1であり、吸水性ポリマー粒子の平均粒径は145 $\mu$ mであった。

【0054】【実施例3】モノマー水溶液および繊維として実施例1と同様のものを用いた。また、装置として図2に示すものを用いた。図2に示す装置は、繊維供給口3付近に実施例1で用いた一液型スプレーノズル5を設置した以外は図1に示す装置と同様の構成である。

【0055】本体1内に送風する空気の温度を80℃にした以外は実施例1と同様の操作を行った。その結果、微粒化されたモノマー水溶液は、繊維供給口3付近において解繊されたポリエステル繊維に付着し且つ重合した。該モノマー水溶液の該ポリエステル繊維への付着量は、該ポリエステル繊維100重量部に対して660重量部であった。該モノマー水溶液が付着・重合したポリエステル繊維は、ワイヤーメッシュ7上に堆積した。ワイヤーメッシュ7上に10分間静置後、140℃で熱処理し、吸水性ポリマー粒子がポリエステル繊維に固定化された吸水性複合体を得た。

【0056】得られた吸水性複合体においては、吸水性ポリマー粒子がポリエステル繊維全体にわたって均一に固定化され、かつポリマー粒子の合はほとんど観察されなかった。また、該吸水性複合体は、柔軟性に富んだ不織布状のものであった。該吸水性複合体における吸水性ポリマーとポリエステル繊維との重量比(前者/後者)は3/1であり、吸水性ポリマー粒子の平均粒径は138 $\mu$ mであった。

【0057】【実施例4】モノマー水溶液および繊維として実施例2と同様のものを用いた。また、装置として実施例3と同様のものを用い、スプレーノズルのみ実施例2で用いた二液混合型スプレーノズルを用いた。

【0058】本体1内に送風する空気の温度を30℃にした以外は実施例3と同様の操作を行った。その結果、微粒化されたモノマー水溶液は、繊維供給口3付近において解繊された繊維混合物に付着し且つ重合した。該モノマー水溶液の該繊維混合物への付着量は、該繊維混合



物100重量部に対して660重量部であった。

【0059】得られた吸水性複合体においては、吸水性ポリマー粒子がポリエステル繊維全体にわたって均一に固定化され、かつポリマー粒子の合～はほとんど観察されなかった。また、該吸水性複合体は、柔軟性に富んだ不織布状のものであった。該吸水性複合体における吸水性ポリマーと繊維混合物との重量比（前者／後者）は3／1であり、吸水性ポリマー粒子の平均粒径は145 $\mu$ mであった。

【0060】【実施例5】モノマー水溶液の供給量を28g/minにした以外は実施例2と同様にして吸水性複合体を得た。該モノマー水溶液の該繊維混合物への付着量は、該繊維混合物100重量部に対して910重量部であった。

【0061】得られた吸水性複合体においては、吸水性ポリマー粒子が繊維混合物全体にわたって均一に固定化され、かつポリマー粒子の合～はほとんど観察されなかった。また、該吸水性複合体は、柔軟性に富んだ不織布状のものであった。該吸水性複合体における吸水性ポリマーと繊維混合物との重量比（前者／後者）は4.2／1であり、吸水性ポリマー粒子の平均粒径は140 $\mu$ mであった。

【0062】【比較例1】モノマー水溶液を付着させる繊維材料として実施例1で用いたポリエステル繊維3gを予めウェブ状に成形したものをワイヤーメッシュ上に載置して用い、実施例1と同様の操作を行った。該モノマー水溶液の該ウェブへの付着量は、該ウェブ100重量部に対して660重量部であった。熱処理後得られた不織布状の複合体には吸水性ポリマー粒子が固着されているものの、繊維の表面近傍に固定化されたものがほとんどであり、ポリマー粒子同士の合～により表面が膜状に固化しており、複合体の柔軟性が失われたものであつ\*

\*た。尚、該複合体における吸水性ポリマーとポリエステル繊維との重量比（前者／後者）は3／1であった。

【0063】【比較例2】モノマー水溶液を付着させる繊維材料として実施例2で用いた繊維混合物3gを予め不織布に加工したものをワイヤーメッシュ上に載置して用い、実施例2と同様の操作を行った。該モノマー水溶液の該ウェブへの付着量は、該ウェブ100重量部に対して660重量部であった。熱処理後得られた不織布状の複合体には吸水性ポリマー粒子が固着されているものの、繊維の表面近傍に固着したものがほとんどであり、ポリマー粒子同士の合～により表面が膜状に固化しており、複合体の柔軟性が失われたものであった。尚、該複合体における吸水性ポリマーと繊維混合物との重量比（前者／後者）は3／1であった。

【0064】【実施例6】実施例1～5及び比較例1～2で得られた吸水性複合体について、柔軟性試験（JIS-L-1096に基づく）による柔軟性評価、及び下記に示す加圧吸水時間測定による吸水性能の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0065】＜加圧吸水時間測定＞水平なアクリル板上に吸水性複合体（15cm×15cm）を置き、その中心にアクリル筒（高さ12cm、外径8.4cm、内径6.0cm）を載せる。人工尿40ccを注ぎ、それが吸収されるまで（液だまりがなくなった状態）の時間を測定する。吸収が完了して5分後にアクリル筒を外して代わりに重りを載せて35g/cm<sup>2</sup>の荷重を5分間加える。次いで、重りを取り除き、再度アクリル筒を載せてその中に再度人工尿40ccを注ぎ、それが吸収されるまでの時間を測定し、これを加圧吸水時間とする。

【0066】

【表1】

|             |   | 剛 軟 度<br>[g/cm] | 加圧吸水時間 [秒/40cc] |           |
|-------------|---|-----------------|-----------------|-----------|
|             |   |                 | 1回目 (加圧前)       | 2回目 (加圧後) |
| 実<br>施<br>例 | 1 | 0.66            | 8.5             | 13        |
|             | 2 | 0.56            | 6.9             | 10        |
|             | 3 | 0.62            | 8.5             | 12        |
|             | 4 | 0.51            | 6.5             | 9.8       |
|             | 5 | 0.61            | 6.5             | 11        |
| 比<br>較<br>例 | 1 | 0.95            | 11              | 56        |
|             | 2 | 1.23            | 13              | 142       |

【0067】表1に示す結果から明らかなように、本発明の製造法により得られた吸水性複合体は、繊維そのものの有する柔軟性が保持されており且つ吸収性能の高いものであることが判る。また、実施例1と比較例1で得

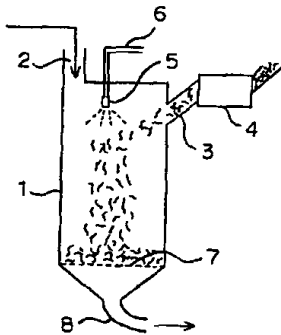
られた吸水性複合体の光学顕微鏡写真を添付図面として図3及び図4にそれぞれ示す（図3及び図4中、スケールは200 $\mu$ mを示す）。添付の図3及び図4では、両者の差異は必ずしも明確でないかも知れないが、光学顕

微鏡写真そのものの比較では、図3（即ち、本発明の製造法により得られた吸水性複合体）が、図4（即ち、比較例の製造法により得られた吸水性複合体）に比して、繊維表面に略球状のポリマー粒子が均一に且つ不連続に固定化されていることが明確である。

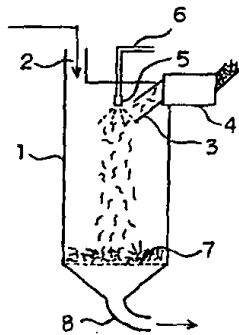
【0068】

【発明の効果】以上、詳述した通り、本発明の製造法によれば、ポリマーが繊維に均一に固定化されたポリマーと繊維との複合体を得ることができる。またポリマーが繊維上に略球状に且つ不連続に固定化させることができるため、この繊維が堆積されてなる複合体は柔軟性に富んだものとなる。また、本発明の製造法により得られたポリマーと繊維との複合体は、従来のものに比べて、ポリマー／繊維の重量比が大きい場合であってもポリマーが均一に固定化されているので、薄型でポリマーの脱落が少なく柔軟性がある且つ吸収性能の優れた吸収体として、特に紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料の分野で好適に用いることができる。

【図1】



【図2】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造法に好適に用いられる装置を示す概略図である。

【図2】本発明の製造法に好適に用いられる別の装置を示す概略図である。

【図3】本発明の製造法により得られる複合体の一例を示す光学顕微鏡写真である。

【図4】従来の製造法により得られる複合体を示す光学顕微鏡写真である。

10 【符号の説明】

- 1 本体
- 2 送風口
- 3 繊維供給口
- 4 解繊機
- 5 スプレーノズル
- 6 モノマー供給管
- 7 ワイヤメッシュ
- 8 排気口

【図3】



200 μm

【図4】



200 μm

フロントページの続き

|                            |      |            |      |
|----------------------------|------|------------|------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | FI         |      |
| D04H 1/40                  |      | A01G 1/00  | 303Z |
| // A01G 1/00               | 303  | C08J 5/04  |      |
| A61F 13/46                 |      | A61F 13/18 | 307A |
| C08J 5/04                  |      | A41B 13/02 | D    |

(72) 発明者 片田 直樹  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内